

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-257773

(43)Date of publication of application : 10.11.1987

(51)Int.Cl.

H01L 31/10  
H01L 33/00

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 61-101420

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 01.05.1986

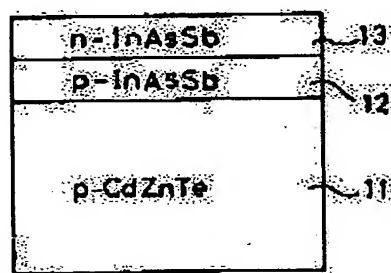
(72)Inventor : SHIGENAKA KEITARO  
NARUSE YUJIRO  
BEPPU TATSURO

## (54) OPTICAL SEMICONDUCTOR ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve lattice mismatching with a substrate crystal, and to obtain light-receiving and light-emitting elements having high performance by forming an active layer consisting of an  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  crystal layer ( $0 \leq x \leq 1$ ) onto a  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  crystal substrate ( $0 \leq y \leq 1$ ).

CONSTITUTION: When selecting the mixed crystal ratio (x) of  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ,  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  is used as a material available as an infrared detecting element having a band gap smaller than InSb and a wavelength band of  $8 \sim 14 \mu\text{m}$ . When  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  is employed as the epitaxial growth substrate of the crystal layer, lattice mismatching between the crystal layer and the substrate can be brought to 1% or less by selecting a mixed crystal ratio (y), the  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  layer having no crystal defect resulting from lattice mismatching is acquired, infrared beams and not absorbed by the substrate even when infrared beams are projected from the substrate side, and the amount of light sufficiently reaches the  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  active layer, thus obtaining the infrared detecting element having high sensitivity, then also acquiring the element having excellent characteristics as a light-emitting element. The lattice mismatching of an element in which  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  such as Zn-added p-type  $\text{InAs}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}$  12 and  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  such as Se-added n-type  $\text{InAs}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}$  13 are superposed onto the substrate such as p-type  $\text{Cd}_{0.55}\text{Zn}_{0.45}\text{Te}$  substrate 11 extends over 1% or less, and the element has superior infrared detection characteristics.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-257773

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 L 31/10  
33/00

識別記号

庁内整理番号

A-6819-5F  
A-6819-5F

⑯ 公開 昭和62年(1987)11月10日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑰ 発明の名称 光半導体素子およびその製造方法

⑱ 特 願 昭61-101420

⑲ 出 願 昭61(1986)5月1日

⑳ 発 明 者	重 中 圭 太 郎	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
㉑ 発 明 者	成 瀬 雄 二 郎	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
㉒ 発 明 者	別 府 達 郎	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
㉓ 出 願 人	株 式 会 社 東 芝	川崎市幸区堀川町72番地	
㉔ 代 理 人	弁 理 士 鈴 江 武 彦	外 2 名	

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

光半導体素子およびその製造方法

##### 2. 特許請求の範囲

(1)  $Cd_{1-y}Zn_yTe$  結晶基板 ( $0 \leq y \leq 1$ ) 上に  $InAs_{1-x}Sb_x$  結晶層 ( $0 < x < 1$ ) からなる活性層を有することを特徴とする光半導体素子。

(2)  $Cd_{1-y}Zn_yTe$  基板結晶とこの上の  $InAs_{1-x}Sb_x$  結晶層との間のヘテロ接合は、格子定数不整合が1%以下になるようにそれぞれの組成比  $x, y$  が設定されている特許請求の範囲第1項記載の光半導体素子。

(3)  $Cd_{1-y}Zn_yTe$  基板結晶がp型であり、この上に活性層としてp型  $InAs_{1-x}Sb_x$  結晶層およびn型  $InAs_{1-x}Sb_x$  結晶層がこの順に積層されて、基板結晶側を受光窓とする受光素子を構成する特許請求の範囲第1項記載の光半導体素子。

(4)  $Cd_{1-y}Zn_yTe$  基板結晶がp型であ

り、この上にp型  $Cd_{1-y}Zn_yTe$  結晶層を介して、l型  $InAs_{1-x}Sb_x$  結晶層およびn型  $Cd_{1-y}Zn_yTe$  結晶層がこの順に積層されて発光素子を構成する特許請求の範囲第1項記載の光半導体素子。

(5)  $Cd_{1-y}Zn_yTe$  基板結晶 ( $0 \leq y \leq 1$ ) 上に、有機金属化合物を用いた気相成長法により  $InAs_{1-x}Sb_x$  結晶層 ( $0 < x < 1$ ) からなる活性層をエピタキシャル成長させることを特徴とする光半導体素子の製造方法。

(6)  $Cd_{1-y}Zn_yTe$  基板結晶とこの上の  $InAs_{1-x}Sb_x$  結晶層との間のヘテロ接合は、格子定数不整合が1%以下になるようにそれぞれの組成比  $x, y$  が設定されている特許請求の範囲第5項記載の光半導体素子の製造方法。

(7)  $Cd_{1-y}Zn_yTe$  基板結晶がp型であり、この上に活性層としてp型  $InAs_{1-x}Sb_x$  結晶層およびn型  $InAs_{1-x}Sb_x$  結晶層をこの順にエピタキシャル成長させて、基板結晶側を受光窓とする受光素子を形成する特許請求の範囲

第5項記載の光半導体素子の製造方法。

(8)  $Cd_{1-y}Zn_yTe$  基板結晶がp型であり、この上にp型  $Cd_{1-y}Zn_yTe$  結晶層、i型  $InAs_{1-x}Sb_x$  結晶層およびn型  $Cd_{1-y}Zn_yTe$  結晶層をこの順にエピタキシャル成長させて発光素子を形成する特許請求の範囲第5項記載の光半導体素子の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [発明の目的]

##### (産業上の利用分野)

本発明は、狭バンドギャップの化合物半導体層を用いた光半導体素子およびその製造方法に関する。

##### (従来の技術)

Ⅲ-V族化合物半導体である

$InAs_{1-x}Sb_x$  は、 $x=0.6$  付近で波長8~14 $\mu m$ 帯に感度を有する赤外線検出素子材料として知られている(例えば、Woolley and Warner, Can. J. of Phys., 42, (1964), p1879参照)。従来この

$InAs_{1-x}Sb_x$  結晶を用いた発光素子の報告はない。

上記した格子不整合の問題を解決する赤外線検出素子として、第4図に示す構造のものが、D. T. Cheung 等により提案されている。41は  $InAs$  基板結晶であり、この上に  $InAs_{1-x}Sb_x$  バッファ層42をエピタキシャル成長させ、更に  $InAs_{1-x}Sb_x$  フィルタ層43をエピタキシャル成長させた後に、活性層となるn型  $InAs_{1-x}Sb_x$  層およびp型  $InAs_{1-x}Sb_x$  層をエピタキシャル成長させたものである。バッファ層42は、 $InAs_{1-x}Sb_x$  の混晶組成比  $x$  を、0から0.02ずつ0.14まで順次変化させたグレーテッド層であり、これにより格子不整合による内部応力を極力抑えようとするものである。43は短波長をカットするためのものである。

しかしこの構成では、バッファ層42の機能を十分に発揮させるためにはその最上層の組成比を活性層のそれとできるだけ近くすることが望まし

$InAs_{1-x}Sb_x$  結晶を用いた赤外線検出素子の製造方法としては、Ⅲ-V族化合物半導体である  $InSb$ ,  $InAs$ ,  $GaSb$  などの結晶基板を用い、この上に有機金属化合物を用いた気相成長法(MOCVD法)により  $InAs_{1-x}Sb_x$  層をエピタキシャル成長させることが考えられている(例えば、Chiang and Bedair, Appl. Phys. Lett., 46, (1985), p383参照)。これは、 $InSb$ ,  $InAs$ ,  $GaSb$  等については結晶欠陥の少ない基板結晶を比較的容易に入手することができるためである。

ところが、上述のような基板結晶にMOCVD法により  $InAs_{1-x}Sb_x$  層をエピタキシャル成長させた場合、基板とエピタキシャル成長層との間に大きい格子不整合が生じる。例えば、 $InSb$  基板結晶に  $InAs_{0.4}Sb_{0.6}$  層をエピタキシャル成長させた場合の格子不整合は2.6%程度になる。この格子不整合は内部応力の原因となり、この内部応力に起因してエピタキシャル層内に結晶欠陥が発生する。このため

いが、このようにすると基板41側を受光窓とした場合に、活性層のpn接合迄到達する光量が微弱なものとなる、という欠点があった。

#### (発明が解決しようとする問題点)

以上のように、狭バンドギャップの

$InAs_{1-x}Sb_x$  結晶は赤外領域の受光素子および発光素子として注目されながら、基板結晶との格子不整合のために高性能の受光素子および発光素子が得られていない。

本発明はこの様な問題を解決した、

$InAs_{1-x}Sb_x$  結晶を用いた光半導体素子とその製造方法を提供することを目的とする。

#### [発明の構成]

##### (問題点を解決するための手段)

本発明にかかる光半導体素子は、

$Cd_{1-y}Zn_yTe$  結晶基板( $0 \leq y \leq 1$ )を用いてこの上に  $InAs_{1-x}Sb_x$  結晶層( $0 < x < 1$ )からなる活性層を設けたことを特徴とする。

本発明の方法は、 $Cd_{1-y}Zn_yTe$  基板結晶( $0 \leq y \leq 1$ )上にMOCVD法によって

$\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  結晶層 ( $0 < x < 1$ ) からなる活性層をエピタキシャル成長させて光半導体素子を形成することとを特徴とする。

(作用)

$\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  結晶はその組成比  $x$  を選ぶことにより、 $\text{InSb}$  よりも小さいバンドギャップをもち、波長  $8 \sim 14 \mu\text{m}$  帯の大気窓と呼ばれる領域における赤外線検出素子として有用な材料となる。一方この結晶層のエピタキシャル成長基板として、 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  を用いると、その組成比  $y$  を選ぶことによって、両者の格子不整合を  $1\%$  以下にすることができる。この関係は第3図に示す通りである。従って本発明によれば、格子不整合に起因する結晶欠陥のない

$\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  結晶層が得られる。また赤外光を  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  基板側から入射しても、基板での吸収はなく、 $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  結晶層からなる活性層に十分な光量を到達させることができる。従って本発明によれば感度の高い赤外線検出素子が得られる。また結晶欠陥の少ない

図12および13の組成比は  $x = 0.6$  である。このとき、 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  基板結晶11と  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層12との間の格子不整合は、第3図から明らかのように  $1\%$  以下である。

$\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層12および13からなる活性層は、MOCVD法によりエピタキシャル成長させた。具体的には、原料ガスとしてトリエチルインジウム ( $\text{TEIn}$ )、トリメチルアンチモン ( $\text{TMSb}$ ) およびアルシン ( $\text{AsH}_3$ ) を用い、 $p$ 型不純物としてジエチル亜鉛 ( $\text{DEZn}$ )、 $n$ 型不純物としてジエチルセレン ( $\text{DESe}$ ) を用いた。結晶成長は、 $470^\circ\text{C}$ 、 $1$  気圧の条件下で行った。

こうして得られた積層構造ウェーハからダイオードを切出し、液体窒素温度で電圧-電流特性を測定した結果、良好なダイオード特性を示した。また  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  基板11側から赤外光を入射して分光感度特性を測定したところ、液体窒素温度で遮断波長が約  $9 \mu\text{m}$  であり、感度も十分であった。

$\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  結晶層が得られることから、発光素子としても優れた特性のものが実現できる。

また  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  基板は近年、 $\text{Hg}_{1-z}\text{Cd}_z\text{Te}$  結晶のエピタキシャル成長用基板としてブリッジマン法により大面積で結晶性の優れたものが生産されるようになっており、良質の結晶基板が容易に入手できる。従ってこの基板を用いて、MOCVD法により良質の  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  結晶層からなる活性層を形成することができる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

第1図は一実施例の赤外線検出素子である。 $p$ 型  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  基板結晶11上に、活性層となる亜鉛ドーパの  $p$ 型  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層12およびセレンドーパの  $n$ 型  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層13がこの順にエピタキシャル成長されている。この実施例では、 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  基板結晶11の組成比は  $y = 0.45$ 、 $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$

第2図は他の実施例の発光素子である。この実施例では、 $p$ 型  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  基板結晶21に  $p$ 型  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  層22、不純物を含まない  $i$ 型  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層23および  $n$ 型  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  層24がこの順にエピタキシャル成長されている。 $i$ 型  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層23は厚み  $0.1 \mu\text{m}$  とした。基板および各層の組成組成比は先の実施例と同様、 $x = 0.6$ 、 $y = 0.45$  である。

この素子もMOCVD法により形成した。 $p$ 型  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  層22の成長には、原料ガスとして、ジメチルカドミウム ( $\text{DMCd}$ )、ジメチル亜鉛 ( $\text{DMZn}$ ) およびジエチルテル ( $\text{DETe}$ ) を用い、 $p$ 型不純物ガスとしてホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) を用いた。 $i$ 型  $\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  層23は、原料ガスとして、 $\text{TEIn}$ 、 $\text{TMSb}$  および  $\text{AsH}_3$  を用い、 $n$ 型  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  層24は、原料ガスとして  $\text{DMCd}$ 、 $\text{DMZn}$  および  $\text{DETe}$  を用い、 $n$ 型  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$  層24形成の際の不純物原料ガスとしては  $\text{DEIn}$

を用いた。結晶成長条件は、470℃、1気圧である。

このようにして得られた素子の注入発光を評価した結果、良好な赤外発光が得られた。

本発明は上記実施例に限られるものではない。例えば $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 基板結晶およびこの上に形成される $InAs_{1-x}Sb_x$ 層の組成比 $x$ 、 $y$ を、好ましくは格子不整合が1%以下となる範囲で、適当に選択することができる。また実施例では、単純な構成の典型的な発光素子と受光素子を説明したが、例えばより複雑なヘテロ接合構造をもたせることも可能である。更に、一つの $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 基板結晶上に受光素子と発光素子を集積形成することもできる。

#### 【発明の効果】

以上述べたように本発明の光半導体素子は、格子定数の整合がとれた $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 基板結晶と $InAs_{1-x}Sb_x$ 層の組み合わせによって、赤外領域の受光又は発光素子として優れた性能を発揮することができる。また本発明の方法によれ

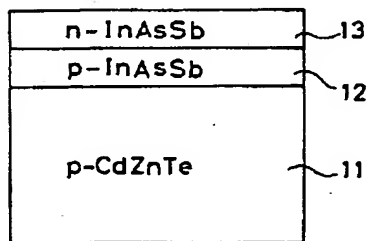
ば、MOCVD法を用いて $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 基板結晶に良質の $InAs_{1-x}Sb_x$ 結晶層を成長させることにより、高性能の光半導体素子を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

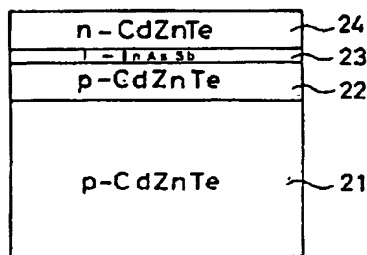
第1図は本発明の一実施例の受光素子を示す図、第2図は他の実施例の発光素子を示す図、第3図は $InAs_{1-x}Sb_x$ 結晶特性を $Cd_{1-y}Zn_yTe$ と比較して示す図、第4図は従来の赤外線検出素子の一例を示す図である。

- 11…p型 $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 基板結晶、12…p型 $InAs_{1-x}Sb_x$ 層、
- 13…n型 $InAs_{1-x}Sb_x$ 層、
- 21…p型 $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 基板結晶、22…p型 $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 層、
- 23…i型 $InAs_{1-x}Sb_x$ 層、
- 24…n型 $Cd_{1-y}Zn_yTe$ 層。

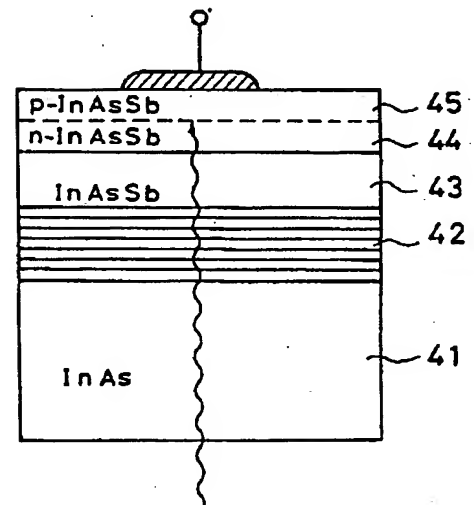
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



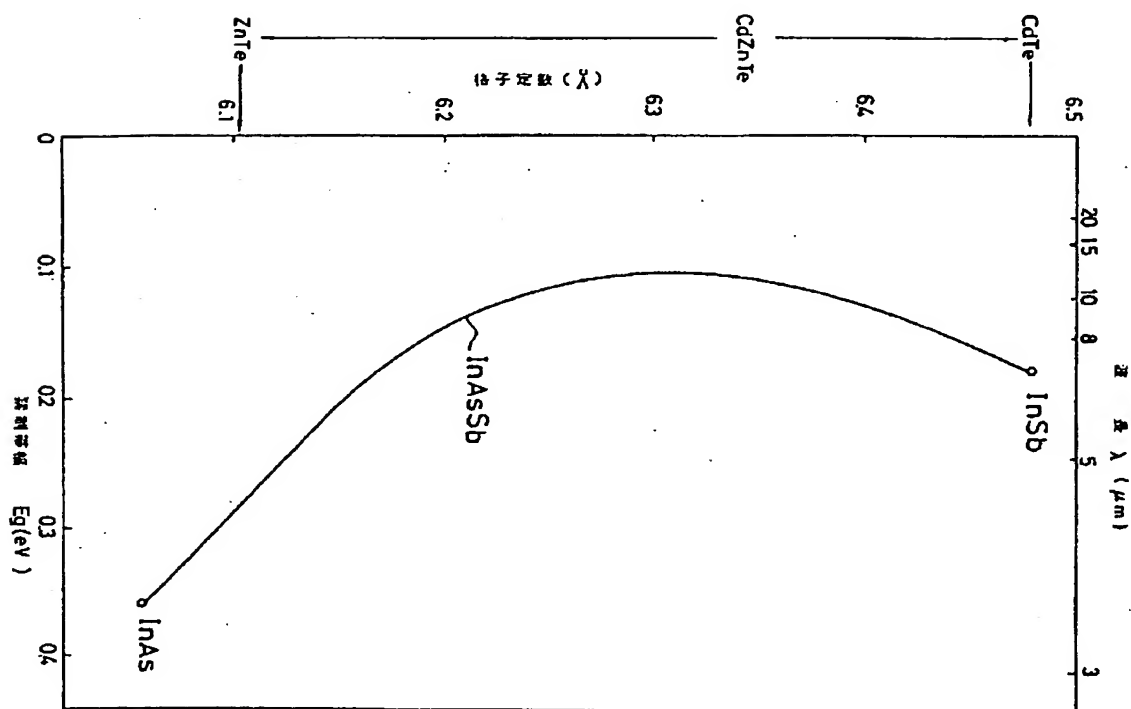
第 1 図



第 2 図



第 4 図



第 3 図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**